

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-209868

(43)公開日 平成7年(1995)8月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 1		
		5 0 3		
	7/028			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		審査請求	未請求	請求項の数 1 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-270332

(22)出願日 平成6年(1994)10月7日

(31)優先権主張番号 特願平5-339490

(32)優先日 平5(1993)12月3日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 山近 幹雄

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72)発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72)発明者 大田 利幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

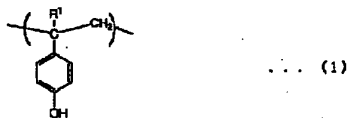
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

## (57)【要約】

【構成】 酸の存在下にアルカリ可溶性となる重合体および放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、重合体下記一般式(1)および一般式(2)で表される2種の繰返し単位と放射線照射後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低減させる繰返し単位からなる重合体を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

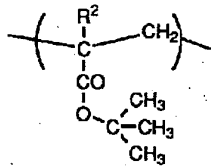
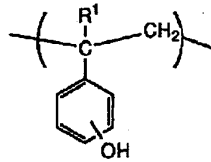
## 【化1】

R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基

【効果】 微細パターンを良好なパターン形状で形成する化学増幅型ポジレジストを提供するものである。体積収縮や剥離、および接着不良がなく、ドライエッチング耐性に優れており、さらに、各種の放射線に有効に感応して、リソグラフィプロセス安定性に優れるとともに、特に微細パターンの形成において上部に細りのない良好な形状を与える利点を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の存在下にアルカリ可溶性となる重合体(イ)および放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤(ロ)を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、重合体(イ)が下記一般式(1)および\*



【一般式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、一般式(2)において、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基である。】

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特に紫外線、遠紫外線、X線または荷電粒子線の如き放射線を用いる超微細加工に好適なレジストとして用いることのできる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、近年では、サブハーフミクロンオーダー以下の微細加工を再現性よく行なうことができるリソグラフィ技術の開発が進められている。従来リソグラフィプロセスに使用されている代表的なレジストとしては、ノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とを用いるポジ型レジストが挙げられるが、これらのレジストは、性能的に限界に達しつつあり、サブハーフミクロンオーダー以下の微細加工に使用するには、大きな困難を伴う。即ち、これらのネガ型レジストおよびポジ型レジストにおいては、従来から主に使用されている水銀灯のg線(波長436nm)、i線(波長365nm)等の紫外線を使用するリソグラフィプロセスでは、0.35μm以下の微細パターンになると、十分な理論焦点深度が達成できないという問題がある。

【0003】そこで、微細なパターン形成に際して、より幅広い焦点深度を達成できる遠紫外線、X線あるいは電子線を使用するリソグラフィプロセスの検討が精力的に進められている。しかしながら、従来のレジストは、遠紫外線、X線あるいは電子線に対して、パターン形状、感度、コントラスト、現像性等の面で種々の問題

\* 般式(2)で表される2種の繰返し単位と放射線照射後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低減させる繰返し単位からなる重合体を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】

... (1)

... (2)

がある。即ち、遠紫外線の場合には、レジストの光吸収が大き過ぎるため、パターン形状が、ネガ型レジストではパターンの上部より下部が細い、いわゆる逆テーパー状となりやすく、またポジ型レジストでもテーパー状になると同時に、感度、コントラスト等も低下する。また、X線や電子線といったよりエネルギーの高い放射線の場合には、一般に、遠紫外線の場合よりもさらに感度の低下が大きくなり、特にポジ型レジストでは、放射線の照射により、本来現像液に対する溶解性が上昇すべきところが、逆に溶解性が低下してしまうという現象が生じる場合がある。

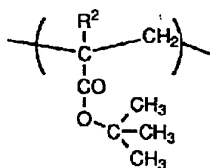
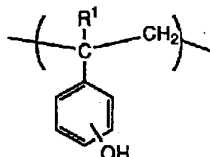
【0004】一方、次世代レジストとして近年注目されているものに、感放射線性酸発生剤(即ち、放射線の照射により酸を発生する化合物)を含有する化学増幅型レジストがあり、このレジストは、発生した酸の触媒作用により、各種放射線に対する感度が高いという利点を有している。そして、このような化学増幅型レジストとして比較的良好なレジスト性能を示すものに、例えばトープチルエステル基やトープトキシカルボニル基を有する樹脂を用いたもの(例えば特公平2-27660号公報参照)、シリル基を有する樹脂を用いたもの(例えば特公平3-44290号公報参照)、アクリル酸成分を含有する樹脂を用いたもの(例えば特開平4-39665号公報参照)等が知られているが、これらの化学増幅型レジストには、それぞれ固有の問題があり、実用化には種々困難を伴うことが指摘されている。即ち、トープチルエステル基やトープトキシカルボニル基を有する樹脂を用いた系では、発生した酸の触媒作用による化学反応に伴って、イソブテンガスや炭酸ガスといった気体成分を放出するため、放射線の照射部において体積収縮を生じ、その結果パターン形状が歪みやすく、高精度のパターン形成が困難であり、またシリル基を有する樹脂を用いた系は、良好なパターン形成能を有しているが、シリ

ル基をもたない他のレジストに比べて、基板からの剥離性に劣るという難点があり、さらに、アクリル酸成分を含有する樹脂を用いた系では、レジストとシリコン基板との接着性が不十分であり、また芳香族系樹脂を用いたレジストに比べて、ドライエッチング耐性も低いという問題がある。

【0005】これらの問題の解決にあたり、近年、アクリル酸エステル構造とフェノール骨格の両者を有する樹脂が注目を集めている（特開平4-251259号公報、同5-181279号公報、同5-113667号公報）。これらの樹脂を用いたレジストは、アクリル酸系の繰り返し単位のみを有する樹脂と比較してドライエッチング耐性が改善される利点がある。しかし、露光部でカルボン酸が生成するため現像液に対する溶解速度が高くなりすぎ、実際に基板上にレジストパターンを形成するとパターン上部が細くなり、理想とされる矩形のパターンが形成されないという欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、体積収縮や剥離不良および接着不良がなく、高精度のパターン形成ができ、ドライエッチング耐性の高い感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、各種の放射線に有効に感応して、リソグラフィプロセス安定性に優れるとともに、パターン形状が上部に細りのない、矩形のパターンが形成できるレジストとして優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本\*



【0010】〔一般式（1）において、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、一般式（2）において、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基である。〕

【0011】一般式（1）中のR<sup>1</sup>は、水素原子、メチル基のいずれでも良く、R<sup>1</sup>が水素原子の繰り返し単位と、R<sup>1</sup>がメチル基の繰り返し単位とを同時に有していても良い。繰り返し単位Aの好適な割合は、重合体（イ）中の全ての繰り返し単位に対して、5～75%、さらに好ましくは20～70%である。繰り返し単位Aが5%未満であると基板との接着性が劣化し、レジストパターンの剥がれを生じる可能性があり、一方75%を越えると放射線照射部と未照射部とのアルカリ現像液に

\* 発明のさらに他の目的は、特に、遠紫外線、X線あるいは電子線に対して、パターン形状、感度、コントラスト、現像性等に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、酸の存在下にアルカリ可溶性となる重合体（イ）および放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤（ロ）を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、重合体（イ）が下記一般式（1）および一般式（2）で表される2種の繰返し単位と放射線照射後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低減させる繰返し単位からなる重合体を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。以下、本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確になるであろう。

【0008】重合体（イ）

重合体（イ）は、一般式（1）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位A」という。）および一般式（2）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位B」という。）と、放射線照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を低減させる繰返し単位（以下、「繰返し単位C」という。）を含有する重合体である。

【0009】

【化2】

... (1)

... (2)

に対する溶解速度の差が小さくなり、解像度が低下する傾向にある。

【0012】一般式（2）中のR<sup>2</sup>は、水素原子、メチル基のいずれでも良く、R<sup>2</sup>が水素原子の繰返し単位と、R<sup>2</sup>がメチル基の繰返し単位とを同時に有していても良い。繰返し単位Bの好適な割合は、重合体（イ）中の全ての繰返し単位に対して、10～70%、さらに好ましくは20～50%である。繰返し単位Bが10%未満であると放射線照射部のアルカリ現像液に対する溶解速度が低くなり、パターンが形成されなくなり、一方70%を越えると重合体（イ）中のベンゼン環の量が不足するために、ドライエッチング耐性が低

下する傾向にある。

【0013】繰り返し単位Cは、パターン形状および解像性能の向上の為に共重合されるものであり、好適な割合は、繰り返し単位Aおよび繰り返し単位Bの割合により異なるが、一般に重合体(イ)中の全ての繰り返し単位に対して、0.5~50%、さらに好ましくは1~30%である。繰り返し単位Cが0.5%未満であると、放射線照射部のアルカリ現像液に対する溶解速度の低減効果が不足するために、レジストパターン上部が細る傾向にあり、一方50%を越えると溶解速度が低くなりすぎ、レジストの感度が低下する傾向にある。

【0014】重合体(イ)は、ラジカル重合、熱重合等によって、繰り返し単位A、繰り返し単位Bおよび繰り返し単位Cそれぞれに対応する単量体を重合することにより、製造することができる。繰り返し単位Aに対応する単量体(以下、「単量体a」という。)は、ビニルフェノールまたは $\alpha$ -イソプロペニルフェノールであり、繰り返し単位Bに対応する単量体(以下、「単量体b」という。)は、アクリル酸 $\epsilon$ -ブチルまたはメタクリル酸 $\epsilon$ -ブチルであり、繰り返し単位Cに対応する単量体(以下、「単量体c」という。)は、アルカリ現像液に対する溶解性の低い単量体、すなわち、スルホン酸基、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性置換基を有しない単量体である。このような単量体cの例としては、単量体aと単量体bと共重合可能な炭素-炭素二重結合を有し、かつ前記酸性置換基を有しない有機化合物を上げることができ、ビニル基含有化合物、(メタ)アクリロイル基含有化合物等を挙げることができる。

【0015】単量体cのビニル基含有化合物としての具体例は、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン等の芳香族ビニル化合物；ビニルピリジン等のヘテロ原子含有芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル化合物；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；ビニルピロリドン、ビニルラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物等を好適に示すことができ、また、単量体cの(メタ)アクリロイル基含有化合物としての具体例は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリルアミド等の他、(メタ)アクリロニトリルを好適に示すことができる。

【0016】重合体(イ)のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、感度、耐熱性、現像性および解像性の維持の観点から、好ましくは1,500~300,000、より好ましくは3,000~100,000である。さらに重合体(イ)のポリスチレン換算重量平均分子量Mwとポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)の比(以下、「Mw/Mn」という。)は、感度、耐熱性、現像性および解

像性の維持の観点から、好ましくは1~5、より好ましくは1.5~3.5である。また、前記の範囲内で単量体a、単量体bおよび単量体cの共重合割合の異なる重合体の混合物や、前記の範囲内でMwおよび/またはMw/Mnの異なる重合体の混合物を2種以上混合してなる混合重合体を、重合体(イ)として用いることができる。混合重合体を重合体(イ)として用いる場合でも、混合重合体の単量体a、単量体bおよび単量体cの共重合割合ならびにMwおよび/またはMw/Mnは前記の範囲内であることが好ましい。

#### 【0017】感放射線性酸発生剤(ロ)

本発明で用いられる感放射線性酸発生剤(ロ)、即ち、放射線の照射により酸を発生する化合物としては、例えばオニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物およびキノンジアジド化合物を挙げることができる。より具体的には以下の化合物を挙げることができる。

#### 【0018】ア) オニウム塩化合物

ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。好ましくは、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等である。特に好ましいものとして、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

#### 【0019】イ) ハロゲン含有化合物

ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物、ハロアルキル基含有炭化水素化合物等を挙げることができる。好ましくは、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

#### 【0020】ウ) スルホン化合物

$\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンおよびそれらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。好ましくは、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

#### 【0021】エ) スルホネート化合物

アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート、イミドスルホネート等を挙げることができる。イミドスルホネート化合物として好ましい化合物は、例えばN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-

トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド等を挙げることができる。

【0022】またイミドスルホネート化合物以外の、スルホネート化合物として好ましい化合物は、例えばベンゾイントシレート、ビロガロールトリストリフレート、ビロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等を挙げることができる。本発明の感放射線性樹脂組成物においては、特に好ましいスルホネート化合物として、ビロガロールメタンスルホン酸トリエステル、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド等を挙げることができる。

【0023】オ)キノンジアジド化合物

ポリヒドロキシ化合物の1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル化合物等を挙げることができ、好ましくは、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1, 2-キノンジアジドスルホニル基を有する化合物である。特に好ましいものとして、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基を有する化合物等を挙げることができる。

【0024】具体的には、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3'-メトキシ-2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 5', 6'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアリールケトンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル;ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス

(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン等のビス[(ポリ)ヒドロキシフェニル]アルカンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル;  
 【0025】4, 4'-ジヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2, 2', 5, 5'-テトラメチル-2", 4, 4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-2", 4, 4'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 5, 5'-テトラメチル-2, 2', 2"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、2, 2', 5, 5'-テトラメチル-4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4'-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-\*

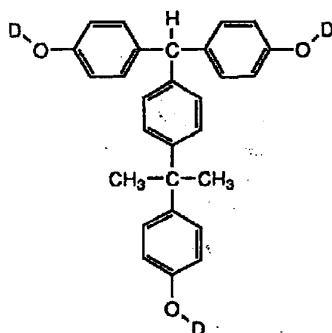
\*メチルエチル]フェニル)エタン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアルカンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル; 2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシ-2-フェニルフラバン、2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 5', 6, 7-ペンタヒドロキシ-2-フェニルフラバン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルフラバンの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステルを例示することができる。

【0026】特に好ましい例としては、下記構造式

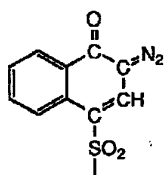
(3)で示される1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4'-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化合物を挙げることができる。

【0027】

【化3】



... (3)



... (4)

【0028】(式(3)中、Dは式(4)で示される置換基または水素原子を示す。)式(3)においてDが式(4)で示される置換基である割合は、Dの平均75~95%、特に好ましくは平均80~90%である。

【0029】これらの感放射線性酸発生剤(口)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また感放射線性酸発生剤(口)の使用量は、好ましくは重合体(イ)100重量部にあたり0.05~20重量部、さらに好ましくは、0.1~15重量部である。感放射線性酸発生剤(口)の配合量が0.05重量部未満では、放射線照射により発生した酸触媒による化学変化を有効に起こすことが困難となる場合があり、一方20重量部を超えると、組成物を塗布する際に塗布ムラを生じたり、現像時にスカム等を発生する恐れがある。

【0030】本発明の感放射線性樹脂組成物において

は、必要に応じて以下に説明する溶解制御剤、酸拡散制御剤等を、さらに配合して使用することもできる。

#### 溶解制御剤

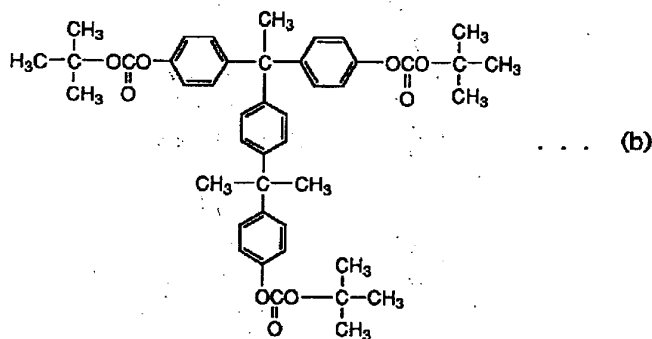
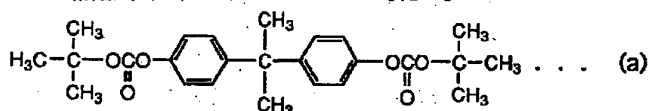
溶解制御剤は、感放射線性樹脂組成物のアルカリ可溶性を制御する性質を有し、酸の存在下で分解、例えば加水分解させることにより、感放射線性樹脂組成物のアルカリ溶解性制御効果を低下もしくは消失させる作用を有するかまたは感放射線性樹脂組成物のアルカリ溶解性を促進させる作用を有する化合物である。このような溶解制御剤としては、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を酸分解性基で置換した化合物等を挙げることができる。溶解制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、好ましい溶解制御剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の多価フェノール性化合物またはヒドロキシフ

エニル酢酸等のカルボン酸化合物の酸性官能基を酸分解性基で置換した化合物等を挙げることができる。具体的には、下記構造式 (a) または構造式 (b) で示される\*

\* 化合物を挙げることができる。

【0031】

【化4】



【0032】また、高分子の溶解制御剤としては、酸分解性基含有樹脂を使用することができる。ここで酸分解性基とは、酸の存在下で分解しアルカリ可溶性を発現する置換基である。このような酸分解性基としては、例えば置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸分解性基等を挙げることができる。

【0033】前記置換メチル基としては、例えばメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、(メチルチオ)フェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ヒペロニル基等を挙げることができる。前記1-置換エチル基としては、例えば1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基等を挙げることができる。

【0034】前記1-分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。前記シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、エチ

ルジメチルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジ-t-ブチルメチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。前記ゲルミル基としては、例えばトリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、ジエチルメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、ジメチルイソプロピルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、ジ-t-ブチルメチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、ジメチルフェニルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

【0035】前記アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ペンチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。前記アシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ビバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ヒペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル

基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0036】前記環式酸分解性基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、オキソシクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基、2-1, 3-ジオキソラニル基、2-1, 3-ジチオキソラニル基、ベンゾ-2-1, 3-ジオキソラニル基、ベンゾ-2-1, 3-ジチオキソラニル基等を挙げることができる。

【0037】これらの酸分解性基のうち、 $\alpha$ -ブチル基、ベンジル基、 $\alpha$ -ブトキシカルボニル基、 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基およびトリメチルシリル基等が好ましい。

【0038】上記、酸分解性基含有樹脂は、例えばアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸分解性基を導入することによって、また、1種以上の酸分解性基を有する単体の重合または共重合あるいは1種以上の酸分解性基を有する重縮合成分の重縮合または共重縮合によって製造することができる。なお、酸分解性基含有樹脂中における酸分解性基の導入率（酸分解性基含有樹脂中の酸性官能基と酸分解性基との合計数に対する酸分解性基の数の割合）は、好ましくは15～100%、さらに好ましくは15～80%、特に好ましくは15～60%である。また、酸分解性基含有樹脂のMwは、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。これらの酸分解性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における溶解制御剤の配合割合は、重合体（イ）100重量部当たり、100重量部以下が好ましい。溶解制御剤の配合量が、100重量部を超えると、組成物の製膜性、膜強度等が低下する傾向がある。溶解制御剤は、低分子化合物または高分子化合物（即ち、酸分解性基含有樹脂）それぞれについて、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また、低分子化合物と高分子化合物とを併用することもできる。

#### 【0039】酸拡散制御剤

酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、未露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有するものである。酸拡散制御剤を使用することにより、パターン形状、特にパターン上層部の底の発生程度、マスク寸法に対する寸法忠実度等をさらに改良することができる。

このような酸拡散制御剤としては、露光や加熱により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、その具体例としては、アンモニア、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リボフラミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル]{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジイル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジイル)イミノ}、2-(3, 5-ジ- $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジイル)等を挙げることができる。これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における酸拡散制御剤の配合割合は、重合体（イ）100重量部当たり、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.005～5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、パターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。



り、また10重量部を越えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

#### 【0040】各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には必要に応じて、さらに界面活性剤、増感剤等の各種添加剤を配合することができる。前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物溶液の塗布性やストレーション、レジストの現像性を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレングリコールジラウレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレートのほか、商品名で、KP341（信越化学工業製）、ポリフロNo. 75、No95（共栄社油脂化学工業製）、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクト）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106（旭硝子製）等が挙げられる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下である。

【0041】前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸発生剤（ロ）に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示すもので、本発明の組成物を用いて得られるレジストの感度を向上させる効果を有する。増感剤の好ましい具体例を挙げると、ケトン類、ベンゼン類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ビレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等がある。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全固形分100重量部当たり、通常50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0042】また、染料あるいは顔料を配合することにより、放射線の照射時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、アゾ化合物、アミン化合物等のハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等が挙げられる。

#### 【0043】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば5～50重量%、好ましくは20～40重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過することによって、組成物溶液として調製される。

【0044】前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテ

ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

【0045】乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソブチル等の乳酸エステル類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル（β-メトキシ酪酸メチル）、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビル

ピン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；  
 【0046】トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素  
 類；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタ  
 ノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン  
 類；N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルム  
 アミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルア  
 セトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類； $\gamma$ -  
 ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができ  
 る。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して  
 使用される。本発明における組成物溶液の溶剤使用量  
 は、重合体（イ）および感放射線性酸発生剤（ロ）なら  
 びに必要に応じて使用される溶解抑制剤および／または  
 添加物等の全固形分100重量部に対して、通常、20  
 ～3,000重量部、好ましくは50～3,000重量  
 部、さらに好ましくは100～2,000重量部であ  
 る。

【0047】本発明の感放射線性樹脂組成物からレジス  
 トパターンを形成する際には、該組成物溶液を、回転塗  
 布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えばシリ  
 コンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等  
 の基板上に塗布することによりレジスト被膜を形成し、  
 所望のパターンを形成するように該レジスト被膜に放射  
 線を照射する。その際に使用する放射線は、使用する感  
 放射線性酸発生剤（ロ）の種類に応じて、i線等の紫外  
 線；エキシマレーザ等の遠紫外線；シンクロトロン放  
 射線等のX線；電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使  
 用する。また、放射線量等の放射線照射条件は、感放射  
 線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、  
 適宜選定される。また、本発明の感放射線性樹脂組成物  
 を用いてレジストパターンを形成する際には、作業雰囲  
 気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、  
 レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。また本  
 発明においては、レジスト被膜のみかけの感度を向上さ  
 せるために、放射線の照射後に焼成を行うことが好まし  
 い。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組  
 成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～20  
 0℃、好ましくは50～150℃である。

【0048】次いで、アルカリ現像液で現像することによ  
 り、所定のレジストパターンを形成させる。前記アル  
 カリ現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化  
 カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸  
 ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピ  
 ルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、  
 トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエ  
 タノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチル  
 アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウム  
 ヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-  
 -ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、  
 1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノネン  
 等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ま

しくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカ  
 リ性水溶液が使用される。また、前記現像液には、例え  
 ばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤および界  
 面活性剤を適量添加することもできる。なお、このよう  
 にアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合に  
 は、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0049】

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明を  
 さらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超え  
 ない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。  
 実施例中、各種の特性は、次のようにして評価し  
 た。

MwおよびMw/Mn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H<sub>XL</sub> 2本、  
 G3000H<sub>XL</sub> 1本、G4000H<sub>XL</sub> 1本）を用い、  
 流量1.0ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カ  
 ラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標  
 準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により  
 測定した。

最適放射線照射量

2.38重量%のテトラヒドロアンモニウムヒドロキシ  
 ド水溶液を用いて現像後、水洗、乾燥して、シリコンウ  
 ェハー上にレジストパターンを形成したときの、0.5  
 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）  
 を1対1の幅に形成する放射線照射量を、最適放射線照  
 射量とした。

解像度

最適放射線照射量で放射線照射したときに解像されるレ  
 ジストパターンの最小寸法を、解像度とした。

【0050】パターン形状

シリコンウェハー上に形成した線幅0.5 $\mu$ mの1L1  
 Sの方形断面の下辺の寸法L<sub>a</sub>と上辺の寸法L<sub>b</sub>と  
 を、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、0.85 $\leq$ L<sub>b</sub>  
 /L<sub>a</sub> $\leq$ 1を満足し、基板付近のパターンのえぐれやパ  
 ターン頭部のオーバーハングのないものをパターン形状  
 が良好であるとし、これらの条件を満たさないものをパ  
 ターン形状が不良であるとした。

プロセス安定性

シリコンウェハー上に形成したレジスト被膜に放射線照  
 射したのち、直ちに放射線照射後焼成および現像を行っ  
 たレジストパターン、および放射線照射後2時間放置し  
 て放射線照射後焼成および現像を行ったレジストパター  
 ンについて、形状等を比較した。

【0051】合成例1

ビニルフェノール20g、t-ブチルアクリレート20  
 gおよびスチレン8.5gをジオキサン50gに溶解  
 し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル8.2gを  
 加えて窒素ガスで30分間バブリングを行った後、バブ  
 リングを継続しながら60℃に加熱し7時間重合を行っ  
 た。重合後、溶液を多量のヘキサン中に凝固させて重合

体を回収した。この重合体をアセトンに溶解した後、再度ヘキサン中に凝固を行う操作を数回繰り返して、未反応単量体を完全に除去し、一晚50℃、減圧下に重合体を乾燥した。得られた重合体は白色で、収率は55%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、*t*-ブチルアクリレートおよびスチレンがほぼ2:2:1の割合で共重合したものであり、Mwは24,000、Mw/Mnは2.8であった。この重合体を重合体(I)とする。

#### 【0052】合成例2

ビニルフェノール20gをイソプロベニルフェノール22gとした以外は、合成例1と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は45%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はイソプロベニルフェノール、*t*-ブチルアクリレートおよびスチレンがほぼ2:3:1の割合で共重合したものであり、Mwは28,000、Mw/Mnは2.6であった。この重合体を重合体(II)とする。

#### 【0053】合成例3

ビニルフェノール20g、*t*-ブチルメタクリレート15gおよびメタクリル酸メチル3gをジオキサン50gに溶解し、合成例1と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は60%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、*t*-ブチルメタクリレートおよびメタクリル酸メチルがほぼ5:3:1の割合で共重合したものであることが明らかとなり、Mwは22,000、Mw/Mnは2.7であった。この重合体を重合体(III)とする。

#### 【0054】合成例4

メタクリル酸メチル3gをアクリロニトリル1.2gとした以外は、合成例3と同様にして重合体を合成した。得られた重合体はやや黄色味を帯びた白色で、収率は55%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、*t*-ブチルメタクリレートおよびアクリロニトリルがほぼ5:3:1の割合で共重合したものであり、Mwは29,000、Mw/Mnは2.4であった。この重合体を重合体(IV)とする。

#### 【0055】合成例5

イソプロベニルフェノール22g、*t*-ブチルアクリレート11g、 $\alpha$ -メチルスチレン2gおよびメチルビニルケトン1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル59g中に溶解し、ベンゾイルパーオキサイド2.5gを加えて窒素ガスで30分間バブリングを行った後、バブリングを継続しながら80℃に加熱し48時間重合を行った。重合後、溶液を多量のヘキサン中に凝固させて重合体を得た。この重合体をアセトンに溶解した後、再度ヘキサン中に凝固を行う操作を数回繰り返して、未反応単量体を完全に除去し、一晚50℃、減圧下で重合

体を乾燥した。得られた重合体は白色で、収率は55%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はイソプロベニルフェノール、*t*-ブチルアクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレンおよびメチルビニルケトンがほぼ13:7:2:1の割合で共重合したものであり、Mwは18,000、Mw/Mnは3.2であった。この重合体を重合体(V)とする。

#### 【0056】合成例6

ビニルフェノール10g、イソプロベニルフェノール12g、*t*-ブチルメタクリレート10gおよびスチレン3gをトルエン50g中に溶解し、ベンゾイルパーオキサイド2.5gを加えて、合成例5と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は55%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、イソプロベニルフェノール、*t*-ブチルメタクリレートおよびスチレンがほぼ4:3:3:1の割合で共重合したものであり、Mwは31,000、Mw/Mnは2.5であった。この重合体を重合体(VI)とする。

#### 【0057】比較合成例1

ポリヒドロキシスチレン12gとトリエチルアミン5gをジオキサン50ml中に溶解した。この混合溶液を攪拌しながら、ジ-*t*-ブチルカーボネート4gを加え、6時間室温下で攪拌した後、蔭酸を加えてトリエチルアミンを中和した。この溶液を多量の水中に凝固し、数回純水で洗浄して、白色の重合体を得た。収率は85%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノールおよび*t*-ブチルカルボニルオキシ-ビニルフェノールがほぼ7:3の割合で共重合したものであり、Mwは9,200、Mw/Mnは2.8であった。この重合体を重合体(VII)とする。

#### 【0058】比較合成例2

ビニルフェノール24gおよび*t*-ブチルメタクリレート19gをジオキサン50g中に溶解し、実施例1と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は65%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノールおよび*t*-ブチルメタクリレートがほぼ7:3の割合で共重合したものであり、Mwは23,000、Mw/Mnは2.3であった。この重合体を重合体(VIII)とする。

#### 【0059】実施例1~16および比較例1~2

重合体(I)、感放射線性酸発生剤(ロ)、並びに必要なに応じて溶解抑制剤、酸拡散制御剤および溶剤を表1に示す割合で混合して均一溶液とした後、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。上記レジスト溶液をシリコンウェハー上にスピナーで塗布した後、90℃で100秒間ブレイクし、膜厚1.0μmのレジスト被膜を形成し、表2に示

した各種放射線を照射した後、90℃で120秒間、放射線照射後ベークを行った。次に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて23℃で1分間浸漬法により現像し水で30秒間洗浄した。結\*

\*果を表2に示した。

【0060】

【表1】

表1

	重合体		酸発生剤		溶解抑制剤		酸拡散抑制剤		溶剤	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例1	I	100	P1	3	--	--	--	--	EL	350
2	I	70	P2	3	D1	30	--	--	EL/EEP	200/100
3	II	100	P3	5	--	--	--	--	EL/BA	200/100
4	III	100	P1	3	--	--	--	--	PGMEA	300
5	IV	100	P2	3	--	--	--	--	MAK	300
6	V	100	P4	10	--	--	--	--	MMP	300
7	VI	80	P1	3	D2	20	--	--	EL/MMP	150/150
8	I	100	P5	5	--	--	--	--	EL	350
9	II	70	P6	3	D1	30	--	--	EL/EEP	200/100
10	II	100	P1/P5	3/2	--	--	--	--	PGMEA	300
11	III	100	P7	3	--	--	--	--	EL/BA	200/100
12	V	100	P5/P7	2/2	--	--	--	--	MMP	300
13	I	100	P1	3	--	--	C1	1.2	EL	350
14	II	100	P3	5	--	--	C3	2.0	EL/BA	200/100
15	I	100	P5	5	--	--	C4	2.0	EL	350
16	II	100	P1/P5	3/2	--	--	C2	1.2	PGMEA	300
比較例1	VII	100	P1	3	--	--	--	--	ECA	300
2	VIII	100	P2	3	--	--	--	--	PGMEA	300

【0061】

※ ※ 【表2】

表2

	照射放射線・光源	最適放射線照射量	解像度	パターン形状	プロセス安定性
実施例1	KrFエキシマレーザ (248nm)	30 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
2	KrFエキシマレーザ (248nm)	35 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
3	KrFエキシマレーザ (248nm)	45 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
4	KrFエキシマレーザ (248nm)	30 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
5	電子線 (t <sup>+</sup> -A径0.25 μm)	3 μC/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
6	i線 (365nm)	180 msec	0.35 μm	良好	良好
7	X線(hν=248 eV) λ=0.347nm	100 mJ/cm <sup>2</sup>	0.30 μm	良好	良好
8	電子線 (t <sup>+</sup> -A径0.25 μm)	3 μC/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
9	KrFエキシマレーザ (248nm)	45 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
10	KrFエキシマレーザ (248nm)	30 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
11	KrFエキシマレーザ (248nm)	40 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
12	KrFエキシマレーザ (248nm)	35 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
13	KrFエキシマレーザ (248nm)	35 mJ/cm <sup>2</sup>	0.23 μm	良好	良好
14	KrFエキシマレーザ (248nm)	50 mJ/cm <sup>2</sup>	0.23 μm	良好	良好
15	KrFエキシマレーザ (248nm)	40 mJ/cm <sup>2</sup>	0.23 μm	良好	良好
16	KrFエキシマレーザ (248nm)	35 mJ/cm <sup>2</sup>	0.23 μm	良好	良好
比較例1	KrFエキシマレーザ (248nm)	20 mJ/cm <sup>2</sup>	0.45 μm	不良 オーバーハング	不良 パターン形成せず
2	KrFエキシマレーザ (248nm)	15 mJ/cm <sup>2</sup>	0.30 μm	不良 パターン上部が細る	不良 パターン上部が細くなる

【0062】なお、表1における酸発生剤および溶剤の 50 略号は下記のものに対応する。

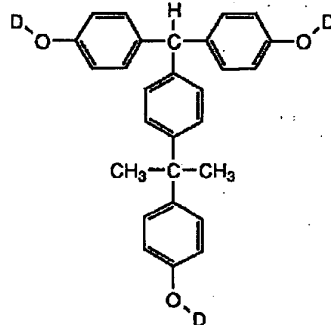
## 感放射線性酸発生剤

P1 : トリフェニルスルホニウムトリフレート

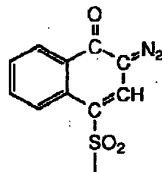
P2 : ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート

P3 : ビロガロールメタンスルホン酸トリエステル

P4 : 下記構造式(3)で示される化合物(式(3)中、Dは式(4)で示される置換基または水素原子を示し、Dの平均85%が式(4)で示される構造の置換基であり、Dの平均15%が水素原子である。) \*



... (3)



... (4)

## 【0064】溶解制御剤

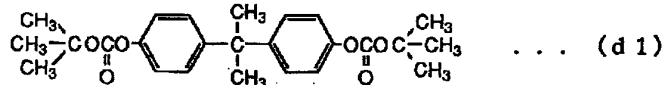
D1 : 下記構造式(d1)で示される化合物

D2 : 下記構造式(d2)で示される化合物

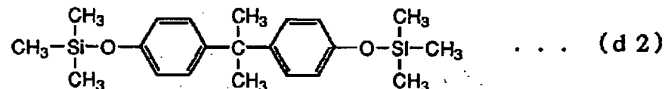
## ※【0065】

【化6】

※30



... (d1)



... (d2)

## 【0066】酸拡散制御剤

C1 : トリプロピルアミン

C2 : トリーn-ブチルアミン

C3 : ジアミノジフェニルメタン

C4 : オクチルアミン

MAK : メチルアミルケトン

40 ECA : エチルセロソルブアセテート

## 【0068】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物

は、体積収縮や剥離不良および接着不良がなく、高精度のパターン形成ができ、ドライエッチング耐性に優れている。さらに本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、各種の放射線に有効に感応して、リソグラフィプロセス安定性に優れるとともに、特に微細パターンの形成においてパターン形状が上部に細りのない、矩形のパターンが形成できる優れた利点を有する。さらにまた本発明の

## 【0067】溶剤

EL : 乳酸エチル

EEP : 3-エトキシプロピオン酸エチル

MMP : 3-メトキシプロピオン酸メチル

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

BA : 酢酸ブチル

50

あるいは電子線に対して、パターン形状、感度、コントラスト、現像性等に優れる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/027

(72)発明者 辻 昭

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第2区分  
 【発行日】平成13年1月26日(2001.1.26)

【公開番号】特開平7-209868  
 【公開日】平成7年8月11日(1995.8.11)  
 【年通号数】公開特許公報7-2099  
 【出願番号】特願平6-270332  
 【国際特許分類第7版】

G03F 7/039 501  
 7/004 501  
 503  
 7/028

H01L 21/027

【F I】

G03F 7/039 501  
 7/004 501  
 503  
 7/028

H01L 21/30 502 R

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月11日(1999.8.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の存在下にアルカリ可溶性となる重合体(I)および放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤(ロ)を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、重合体(I)がそれぞれ下記一般式(1)および一般式(2)で表される2種の繰返し単位AおよびBと放射線照射後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低減させる繰返し単位Cを含有し、繰返し単位Cがスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルビニルケトンおよび(メタ)アクリロニトリルの群から選ばれる少なくとも1種の単量体に対応する単位であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】〔一般式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、一般式(2)において、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基である。〕

【請求項2】 繰返し単位Cがスチレンに対応する単位である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 重合体(I)のポリスチレン換算重量平均分子量が3,000~100,000である請求項1または請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 重合体(I)のポリスチレン換算重量平

均分子量とポリスチレン換算数平均分子量の比が1~5である請求項1~3のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、酸の存在下にアルカリ可溶性となる重合体(I)および放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤(ロ)を含有してなる感放射線性樹脂組成物において、重合体(I)がそれぞれ下記一般式(1)および一般式(2)で表される2種の繰返し単位AおよびBと放射線照射後のアルカリ現像液に対する重合体の溶解性を低減させる繰返し単位Cを含有し、繰返し単位Cがスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルビニルケトンおよび(メタ)アクリロニトリルの群から選ばれる少なくとも1種の単量体に対応する単位であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。以下、本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確になるであろう。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】重合体(イ)は、ラジカル重合、熱重合等によって、繰り返し単位A、繰り返し単位Bおよび繰り返し単位Cそれぞれに対応する単量体を重合することにより、製造することができる。繰り返し単位Aに対応する単量体(以下、「単量体a」という。)は、ビニルフェノールまたはイソプロベニルフェノールであり、繰り返し単位Bに対応する単量体(以下、「単量体b」という。)は、アクリル酸 $\alpha$ -ブチルまたはメタクリル酸 $\alpha$ -ブチルであり、繰り返し単位Cに対応する単量体(以下、「単量体c」という。)は、アルカリ現像液に対する溶解性の低い単量体、すなわち、スルホン酸基、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性置換基を有しない単量体である。このような単量体cの例としては、単量体aと単量体bと共重合可能な炭素-炭素二重結合を有し、かつ前記酸性置換基を有しない有機化合物を挙げることができ、ビニル基含有化合物、(メタ)アクリロイル基含有化合物等を挙げることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】これらの感放射線性酸発生剤(ロ)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また感放射線性酸発生剤(ロ)の配合量は、重合体(イ)100重量部当たり、好ましくは0.05~20重量部、さらに好ましくは0.1~15重量部である。感放射線性酸発生剤(ロ)の配合量が0.05重量部未満では、放射線の照射により発生した酸触媒による化学変化を有効に起こすことが困難となる場合があり、一方20重量部を超えると、組成物を塗布する際に塗布ムラを生じたり、現像時にスカム等を発生する恐れがある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】酸拡散制御剤

酸拡散制御剤は、放射線の照射により感放射線性酸発生剤(ロ)から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非照射領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有するものである。酸拡散制御剤を使用することにより、パターン形状、特にパターン上層部の底の発生程度、マスク寸法に対する寸法忠実度等をさらに改良することができる。このような酸拡散制御剤としては、放射線の照射や加熱により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、その具体例としては、アンモニア、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミ

ン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリドン、ピペリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、四酪酸リボフラミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} {(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジイル)イミノ}ヘキサメチレン {(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジイル)イミノ}]、2-(3,5-ジ $\alpha$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジイル)等を挙げることができる。これらの酸拡散制御剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明における酸拡散制御剤の配合量は、重合体(イ)100重量部当たり、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.005~5重量部である。酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、パターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがあり、一方10重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046



【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における組成物溶液の溶剤使用量は、重合体（I）および感放射線性酸発生剤（ロ）ならびに必要なに応じて使用される溶解制御剤、酸拡散制御剤および添加剤等の全固形分100重量部当たり、通常、20～3,000重量部、好ましくは50～3,000重量部、さらに好ましくは100～2,000重量部である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】合成例1

ビニルフェノール20g、アクリル酸t-ブチル20gおよびスチレン8.5gをジオキサン50g中に溶解し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル8.2gを加えて窒素ガスで30分間バブリングを行った後、バブリングを継続しながら60℃に加熱し7時間重合を行った。重合後、溶液を多量のヘキサン中に凝固させて重合体を回収した。この重合体をアセトンに溶解した後、再度ヘキサン中に凝固を行う操作を数回繰り返して、未反応単量体を完全に除去し、一晚50℃、減圧下で重合体を乾燥した。得られた重合体は白色で、収率は55%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、アクリル酸t-ブチルおよびスチレンがほぼ2:2:1の割合で共重合したものであり、Mwは24,000、Mw/Mnは2.8であった。この重合体を重合体（I）とする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】ビニルフェノール20gをイソプロベニルフェノール22gとした以外は、合成例1と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は45%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成は、イソプロベニルフェノール、アクリル酸t-ブチルおよびスチレンがほぼ2:3:1の割合で共重合したものであり、Mwは28,000、M

w/Mnは2.6であった。この重合体を重合体（I）とする。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】削除

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】合成例3

ビニルフェノール20g、メタクリル酸t-ブチル15gおよびアクリロニトリル1.2gをジオキサン50g中に溶解し、合成例1と同様にして重合体を合成した。得られた重合体はやや黄色味を帯びた白色で、収率は55%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、メタクリル酸t-ブチルおよびアクリロニトリルがほぼ5:3:1の割合で共重合したものであり、Mwは29,000、Mw/Mnは2.4であった。この重合体を重合体（I）とする。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】合成例4

イソプロベニルフェノール22g、アクリル酸t-ブチル11g、α-メチルスチレン2gおよびメチルビニルケトン1gをブロビレンジグリコールモノメチルエーテル59g中に溶解し、ベンゾイルパーオキサイド2.5gを加えて窒素ガスで30分間バブリングを行った後、バブリングを継続しながら80℃に加熱し48時間重合を行った。重合後、溶液を多量のヘキサン中に凝固させて重合体を回収した。この重合体をアセトンに溶解した後、再度ヘキサン中に凝固を行う操作を数回繰り返して、未反応単量体を完全に除去し、一晚50℃、減圧下で重合体を乾燥した。得られた重合体は白色で、収率は55%であった。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、重合体の組成はイソプロベニルフェノール、アクリル酸t-ブチル、α-メチルスチレンおよびメチルビニルケトンがほぼ13:7:2:1の割合で共重合したものであり、Mwは18,000、Mw/Mnは3.2であった。この重合体を重合体（IV）とする。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0056】合成例5

ビニルフェノール10g、イソプロペニルフェノール12g、メタクリル酸 $\alpha$ -ブチル10gおよびスチレン3gをトルエン50g中に溶解し、ベンゾイルパーオキサイド2.5gを加えて、合成例4と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は55%であった。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ 分析の結果、重合体の組成はビニルフェノール、イソプロペニルフェノール、メタクリル酸 $\alpha$ -ブチルおよびスチレンがほぼ4:3:3:1の割合で共重合したものであり、Mwは31,000、Mw/Mnは2.5であった。この重合体を重合体(V)とする。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0057】比較合成例1

ポリヒドロキシスチレン12gとトリエチルアミン5gをジオキサン50ml中に溶解した。この溶液を攪拌しながら、ジ- $\alpha$ -ブチルカーボネート4gを加え、6時間室温下で攪拌した後、硫酸を加えてトリエチルアミンを中和した。この溶液を多量の水中に凝固し、数回純水で洗浄して、白色の重合体を得た。収率は85%であった。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ 分析の結果、重合体の組成はビニルフェノールおよび $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシ-ビニルフェノールがほぼ7:3の割合で共重合したものであり、Mwは9,200、Mw/Mnは2.8であった。この重合体を重合体(VI)とする。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0058】比較合成例2

ビニルフェノール24gおよびメタクリル酸 $\alpha$ -ブチル19gをジオキサン50g中に溶解し、合成例1と同様にして重合体を合成した。得られた重合体は白色で、収率は65%であった。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ 分析の結果、重合体の組成はビニルフェノールおよびメタクリル酸 $\alpha$ -ブチルがほぼ7:3の割合で共重合したものであり、Mwは23,000、Mw/Mnは2.3であった。この重合体を重合体(VII)とする。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0059】実施例1~14および比較例1~2

重合体(I)~(VII)、感放射線性酸発生剤

(ロ)、並びに必要なに応じて溶解制御剤、酸拡散制御剤および溶剤を表1(部は重量に基づく。)に示す割合で混合して均一溶液とした後、孔径0.2 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。上記レジスト溶液をシリコンウエハー上にスピンコーターで塗布した後、90℃で100秒間ブレベークし、膜厚1.0 $\mu\text{m}$ のレジスト被膜を形成し、表2に示した各種放射線を照射した後、90℃で120秒間、放射線照射後焼成を行った。次に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23℃で1分間浸漬法により現像し、水で30秒間洗浄した。結果を表2に示した。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】

【表1】

表1

	重合体	酸発生剤	溶解制御剤	酸拡散制御剤	溶 剤
	種類 (部)	種類 (部)	種類 (部)	種類 (部)	種類 (部)
実施例1	I (100)	P1 (3)	- -	- -	EL (350)
実施例2	I (70)	P2 (3)	D1 (30)	- -	EL/EEP(200/100)
実施例3	II (100)	P3 (5)	- -	- -	EL/BA (200/100)
実施例4	III (100)	P2 (3)	- -	- -	MAK (300)
実施例5	IV (100)	P4 (10)	- -	- -	MMP (300)
実施例6	V (80)	P1 (3)	D2 (20)	- -	EL/MMP(150/150)
実施例7	I (100)	P5 (5)	- -	- -	EL (350)
実施例8	II (70)	P6 (3)	D1 (30)	- -	EL/EEP(200/100)
実施例9	II (100)	P1/P5 (3/2)	- -	- -	PGMEA (300)
実施例10	IV (100)	P5/P7 (2/2)	- -	- -	MMP (300)
実施例11	I (100)	P1 (3)	- -	C1 (1.2)	EL (350)
実施例12	II (100)	P3 (5)	- -	C3 (2.0)	EL/BA (200/100)
実施例13	I (100)	P5 (5)	- -	C4 (2.0)	EL (350)
実施例14	II (100)	P1/P5 (3/2)	- -	C2 (1.2)	PGMEA (300)
比較例1	VI (100)	P1 (3)	- -	- -	ECA (300)
比較例2	VII (100)	P2 (3)	- -	- -	PGMEA (300)

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

\*【補正内容】

【0061】

【表2】

\*

表2

	照射放射線	最適放射線 照射量	解像度	パターン形状	プロセス安定性
実施例1	KrFエキシマレーザー (248nm)	30 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
実施例2	同上	35 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
実施例3	同上	45 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
実施例4	電子線 (ビーム径 0.25 μm)	3 μC/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
実施例5	i線(365nm)	180 msec	0.35 μm	良好	良好
実施例6	X線 (パラジウムLa) (λ = 0.347 nm)	100 mJ/cm <sup>2</sup>	0.30 μm	良好	良好
実施例7	電子線 (ビーム径 0.25 μm)	3 μC/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
実施例8	KrFエキシマレーザー (248nm)	45 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
実施例9	同上	30 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
実施例10	同上	35 mJ/cm <sup>2</sup>	0.25 μm	良好	良好
実施例11	同上	35 mJ/cm <sup>2</sup>	0.23 μm	良好	良好
実施例12	同上	50 mJ/cm <sup>2</sup>	0.23 μm	良好	良好
実施例13	同上	40 mJ/cm <sup>2</sup>	0.23 μm	良好	良好
実施例14	同上	35 mJ/cm <sup>2</sup>	0.23 μm	良好	良好
比較例1	同上	20 mJ/cm <sup>2</sup>	0.45 μm	不良 オーバーハング	不良 パターン形成せず
比較例2	同上	15 mJ/cm <sup>2</sup>	0.30 μm	不良 パターン上部 が細くなる	不良 パターン上部が 細くなる

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【0062】なお、表1における感放射線性酸発生剤

(ロ)(以下、「酸発生剤」と略記する。)、溶解制御剤、酸拡散制御剤および溶剤の略号は下記のものと対応する。

\*

酸発生剤

- P1 : トリフェニルスルホニウムトリフレート  
P2 : ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート  
P3 : ビロガロールメタンスルホン酸トリエステル  
P4 : 下記構造式(3)で示される化合物  
(式(3)中、Dは式(4)で示される置換基または水素原子を示し、Dの平均85%が式(4)で示される置換基であり、Dの平均15%が水素原子である。)  
P5 : N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロー [2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド  
P6 : N-(カンファニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド  
P7 : N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】

C1 : トリプロピルアミン

C2 : トリブチルアミン

※C3 : 4, 4'-ジアミノジフェニルアミン

C4 : オクチルアミン

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

※【0067】

- EL : 乳酸エチル  
EEP : 3-エトキシプロピオン酸エチル  
MMP : 3-メトキシプロピオン酸メチル  
PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
BA : 酢酸n-ブチル  
MAK : 2-ヘプタノン  
ECA : エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート

(以上)